

10/506676

DT04 Rec'd PCT/PTO 17 SEP 2004

DOCKET NO.: 258247US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomoaki TSUJI

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/00153

INTERNATIONAL FILING DATE: January 10, 2003

FOR: BISPHOSPHINE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:


COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-080629

DAY/MONTH/YEAR
22 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/00153. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

17 SEP 2004 PCT/JP03/00153

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KURARAY CO., LTD.
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-8622
Japan



上田 殷

Date of mailing (day/month/year) 25 March 2003 (25.03.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 2002-080629	
International application No. PCT/JP03/00153	International filing date (day/month/year) 10 January 2003 (10.01.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 22 March 2002 (22.03.02)
Applicant KURARAY CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
22 Marc 2002 (22.03.02)	2002-80629	JP	07 Marc 2003 (07.03.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer

David GEVAUX (Fax 338 7010)

Telephone No. (41-22) 338 8778

17 270 2004

CT/JP 03/00153

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIP 01.03 PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-080629

[ST.10/C]:

[JP2002-080629]

出 願 人

Applicant(s):

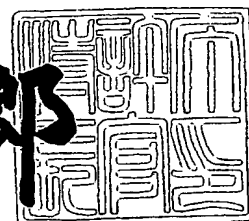
株式会社クラレ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3008179

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01573HP00

【提出日】 平成14年 3月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 47/02
C07C 45/50

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

 【氏名】 辻 智啓

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

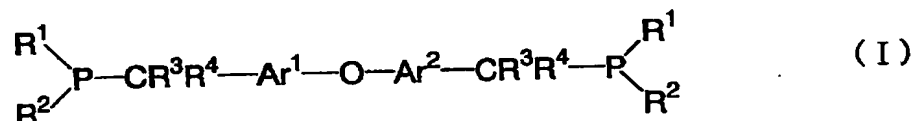
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスホスフィン、その製造方法およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 R^1 および R^2 は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、 R^3 および R^4 は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子は Ar^1 および Ar^2 にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される架橋基を有するビスホスフィン。

【請求項2】 一般式 (II)

【化2】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 R^3 および R^4 は水素原子またはアルキル基を表し、 X はアリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基またはハロゲン原子を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子は Ar^1 および Ar^2 にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される化合物を一般式 (III)

【化3】



(式中、 R^1 および R^2 は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、Mはリチウム原子、ナトリウム原子もしくはカリウム原子を表す。)

で示されるアルカリ金属ホスフィドによりホスフォル化することを特徴とする請求項1記載のビスホスフィンの製造方法。

【請求項3】 V I I I 族金属化合物と請求項1記載のビスホスフィンが錯形成してなるV I I I 族金属錯体。

【請求項4】 エチレン性不飽和化合物を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として請求項3記載のV I I I 族金属錯体を使用することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なビスホスフィン、その製造方法および該ビスホスフィンの用途に関する。本発明により提供されるビスホスフィンは、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する際のヒドロホルミル化触媒の構成成分として有用である。したがって、上記の用途には、ヒドロホルミル化触媒として作用する本発明により提供されるビスホスフィンとV I I I 族金属化合物が錯形成してなるV I I I 族金属錯体が含まれ、また該V I I I 族金属錯体をヒドロホルミル化触媒として使用するアルデヒドの製造方法が含まれる。

【0002】

【従来の技術】

エチレン性不飽和化合物を、V I I I 族金属化合物またはV I I I 族金属化合物とリン化合物が錯形成してなる金属錯体の存在下に一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒドに変換する反応は、ヒドロホルミル化反応またはオキシ反応と称されており、この反応を利用したアルデヒドの製造は、工業的に極めて価値

が高い。

【0003】

ヒドロホルミル化反応にはロジウムとリン化合物が錯形成してなるロジウム錯体が触媒として工業的に使用されている。ヒドロホルミル化反応における反応速度および直鎖状アルデヒド（以下、これをn-アルデヒドと略称する）または分枝状アルデヒド（以下、これをi s o-アルデヒドと略称する）への選択率は、触媒の構成成分であるリン化合物の構造に大きく依存することが知られている。

【0004】

リン化合物として、工業的にはモノホスフィンであるトリフェニルホスフィンが通常用いられているが、この場合、n-アルデヒドへの選択率は低い。n-アルデヒドへの選択率を向上させるために、2つのジフェニルホスフィンを特定の2価の有機基（以下、これを架橋基と略称する）で架橋したビスホスフィンを用いる方法が提案された。

【0005】

例えば、(1) 2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）ビフェニル（以下、これをB I S B Iと略称する）を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った場合、n-アルデヒドとi s o-アルデヒドの選択率の比（以下、これをn/i s o比と略称する）は25. 1/1であり、モノホスフィンであるトリフェニルホスフィンを用いた場合の2. 43/1に比べて極めて高いことが報告されている（米国特許第4694109号明細書参照）。また、(2) 9, 9-ジメチル-4, 6-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサンテン（以下、これをX a n t p h o sと略称する）を用いて1-オクテンのヒドロホルミル化反応を行った場合、n/i s o比は53. 5であることが知られている【オーガノメタリクス（O r g a n o m e t a l l i c s）、14巻6号、3081～3089頁（1995年）参照】。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者の知見によれば、上記のB I S B IおよびX a n t p h o sを用いて7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応を行った場合、トリフェニル

ホスフィンを用いた場合に比べ、高選択的にn-アルデヒドを得ることができるものの、触媒活性は低く満足できるものではなかった。さらに、水素化または異性化などの副反応を生起させるという問題が見受けられた。

【0007】

ビスホスフィンの構造とn/i s o比の関連性については、VII I族金属化合物とビスホスフィンが錯形成してなる金属錯体において、リン-ロジウム-リンの角度が 120° に近くなるに従い、n/i s o比が向上することが報告されている[ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (Journal of The American Chemical Society)、114巻14号、5535~5543頁(1992年)およびオーガノメタリクス (Organometallics)、14巻6号、3081~3089頁(1995年)参照]。しかしながら、ビスホスフィンの構造と触媒活性または水素化、異性化などの副反応の選択性に関しては、上記文献には報告されていない。

【0008】

本発明の目的は、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を行う際、高選択的にn-アルデヒドを得ることができ、高い触媒活性を発現し、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制し得るヒドロホルミル化触媒の構成成分であるビスホスフィンおよびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ヒドロホルミル化触媒として作用する上記のビスホスフィンとVII I族金属化合物が錯形成してなるVII I族金属錯体を提供することにある。

本発明の更なる目的は、上記のVII I族金属錯体を用いてエチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する方法を提供することにある。

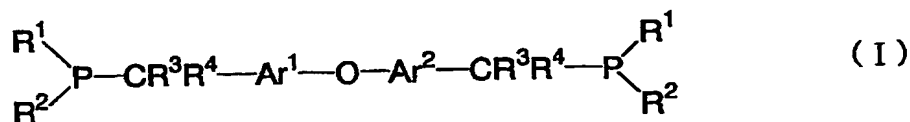
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式 (I)

【0010】

【化4】



【0011】

(式中、 Ar^1 および Ar^2 は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 R^1 および R^2 は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、 R^3 および R^4 は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子は Ar^1 および Ar^2 にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される架橋基を有するビスホスフィン〔以下、これをビスホスフィン (I) と略称する〕である。

【0012】

本発明は、一般式 (II)

【0013】

【化5】



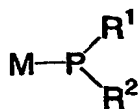
【0014】

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^3 および R^4 は前記定義のとおりであり、Xはアリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基またはハロゲン原子を表す。)

で示される化合物〔以下、これを化合物 (II) と略称する〕を一般式 (III)

【0015】

【化6】



(I I I)

【0016】

(式中、 R^1 および R^2 は前記定義のとおりであり、Mはリチウム原子、ナトリウム原子もしくはカリウム原子を表す。)

で示されるアルカリ金属ホスフィド〔以下、これをアルカリ金属ホスフィド (I I I) と略称する〕によりホスフォリル化することを特徴とするビスホスフィン (I) の製造方法である。

【0017】

また、本発明は、V I I I 族金属化合物とビスホスフィン (I) が錯形成してなる V I I I 族金属錯体〔以下、これを V I I I 族金属錯体 (I) と略称する〕である。

【0018】

さらに、本発明は、エチレン性不飽和化合物を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として V I I I 族金属錯体 (I) を使用することを特徴とするアルデヒドの製造方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】

上記一般式中、 Ar^1 および Ar^2 がそれぞれ表すアリレン基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、1, 1'-ビフェニレン基、1, 1'-ビナフチレン基などが挙げられる。これらのアリレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロ

アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基（ヒドロキシカルボニル基）またはその塩などが挙げられる。

【0020】

R¹ および R² がそれぞれ表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

【0021】

R¹ および R² がそれぞれ表すアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。これらのアリール基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル

基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1，1-ジフルオロエチル基、2，2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

【0022】

R^1 および R^2 はそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、そのリン含有複素環としては、例えば2，5-ジメチルホスフォラン、2，5-ジエチルホスフォラン、2，5-ジプロピルホスフォラン、2，5-ジイソプロピルホスフォラン、5H-ジベンゾホスホール、9，10-ジヒドロ-9-ホスフィントラセン、10H-フェノキサホスフィン、10H-9-チア-10-ホスフィントラセンなどが挙げられる。 R^3 および R^4 がそれぞれ表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。

【0023】

ビスホスフィン（I）は文献未載の新規化合物であり、後述するようにビスホスフィン（I）を構成成分とするV I I I族金属錯体（I）はヒドロホルミル化触媒として優れた反応成績を与える。ビスホスフィン（I）の代表例として、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）ジフェニルエーテル、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）-6-メトキシジフェニルエーテル、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）-4-tert-ブチルジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0024】

次に、ビスホスフィン (I) の製造方法について説明する。

化合物 (II) をアルカリ金属ホスフィド (III) によりホスフォル化する反応は、溶媒の存在下で行うのが好ましい。溶媒としては、例えば 1, 4-ジオキサン、ジブチルエーテル、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒などが好ましい。これらの中でも、テトラヒドロフランおよびジブチルエーテルからなる混合溶媒を使用することが、アルカリ金属ホスフィド (III) を調製する際に使用する溶媒として適しており、しかもアルカリ金属ホスフィド (III) とビスホスフィン (I) の分離が容易であることから特に好ましい。溶媒の使用量は、特に制限されないが、アルカリ金属ホスフィド (III) に対して 1~1000 倍重量の範囲であるのが好ましく、10~100 倍重量の範囲であるのがビスホスフィン (I) を反応混合液から分離する際に容積効率が高い点からより好ましい。

【0025】

上記の反応は、化合物 (II) を含む溶液にアルカリ金属ホスフィド (III) を滴下するか、またはアルカリ金属ホスフィド (III) を含む溶液に化合物 (II) を滴下することにより行われる。

【0026】

アルカリ金属ホスフィド (III) の使用量は、化合物 (II) 1 モルに対して 2~4 モルの範囲であるのが好ましく、2~2.2 モルの範囲であるのが未反応のアルカリ金属ホスフィド (III) とビスホスフィン (I) の分離が容易であることからより好ましい。反応温度は、-75℃~溶媒の還流温度の範囲であるのが好ましく、-75℃~室温の範囲であるのが副生成物の生成を抑制できることからより好ましい。反応時間は、0.5~10 時間の範囲であるのが好ましく、0.5~3 時間の範囲であるのが副生成物の生成を抑制できることからより好ましい。

【0027】

反応終了後、ビスホスフィン (I) を含む反応混合液または該反応混合液を濃縮後、濃縮液にトルエン、ペンタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ジプロピル

エーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどの水抽出に適した溶媒を加え、水で洗浄し、得られる有機層からビスホスフィン（I）を再結晶などの操作により単離精製することができる。

【 0 0 2 8 】

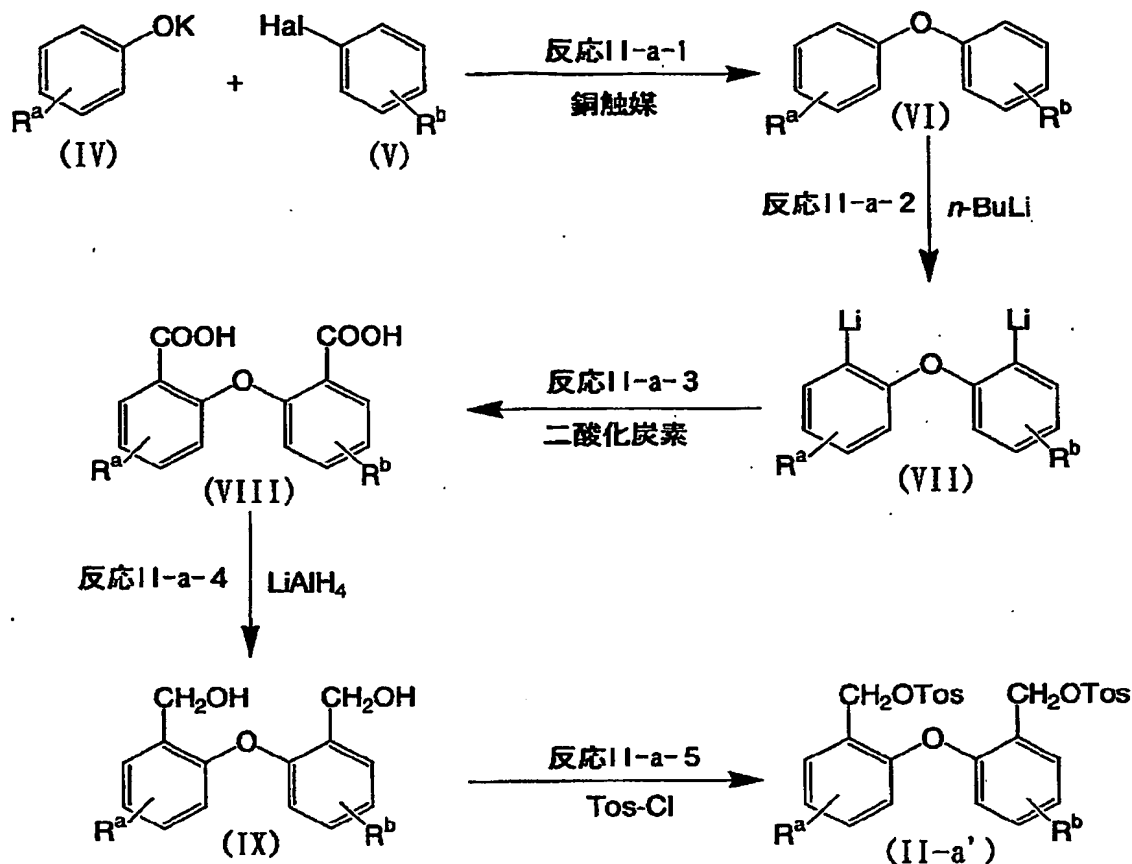
化合物（II）は、一般式（II）においてXがアリールスルホニルオキシ基またはアルキルスルホニルオキシ基であるスルホン酸エステル〔以下、これをスルホン酸エステル（II-a）と略称する〕と一般式（II）においてXがハロゲン原子であるハロゲン化物〔以下、これをハロゲン化物（II-b）と略称する〕とに大別される。

【 0 0 2 9 】

スルホン酸エステル（II-a）は公知の方法により製造することができる。例えば、スルホン酸エステル（II-a）に含まれる2，2'-ビス（p-トリルスルホニルオキシメチル）-ジ（置換）フェニルエーテル〔以下、これをスルホン酸エステル（II-a'）と略称する〕は、下記の方法により製造することができる。

【 0 0 3 0 】

【化 7】



【0031】

上記式中、 R^a および R^b は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブト

キシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基などのベンゼン環上の置換基を表し、Halは塩素原子または臭素原子を表し、Tos-Clはp-トリルスルホニルクロライドを表す。

【0032】

(反応II-a-1について)

ヒドロキシアレーンカリウム塩(IV) 1モルに対して1モル以上のハロゲン化アレーン(V)を活性銅粉末の存在下に反応させることによりジアレーンエーテル(VI)を得る。反応はハロゲン化アレーン(V)の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液にエーテルなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から減圧蒸留などの操作によりジアレーンエーテル(VI)を単離精製する。[オーガニック シンセシズ(Organic Syntheses)、2巻、446頁(1943年)参照]

【0033】

(反応II-a-2について)

ジアレーンエーテル(VI) 1モルに対して2モルのリチオ化剤を溶媒の存在下に反応させることによりジリチオ化ジアレーンエーテル(VII)を得る。リチオ化剤としては、例えばメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが使用される。溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが使用される。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、23巻10号、1476~1479頁(1958年)参照]

【0034】

(反応II-a-3について)

反応II-a-2で調製したジリチオ化ジアレーンエーテル(VII)を含む反応混合液に、ジリチオ化ジアレーンエーテル(VII) 1モルに対して2モル以上の二酸化炭素を反応させることによりジカルボキシジアレーンエーテル(VIII)を得る。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液

を濃縮し、濃縮液に酢酸エチルなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から再結晶などの操作によりジカルボキシジアレーンエーテル (VII I) を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、55 巻2号、438~441頁 (1990年) 参照]

【0035】

(反応 II-a-4 について)

ソックスレー抽出器に固体状態のジカルボキシジアレーンエーテル (VII I) を存在せしめ、溶媒抽出を断続的に行いながら、ジカルボキシジアレーンエーテル (VII I) 1モルに対して1モル以上の水素化アルミニウムリチウムを反応させることによりジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル (IX) を得る。溶媒としては、例えばジエチルエーテルなどが使用される。反応は、抽出効率が低い点から、溶媒の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液に水を加え、抽出操作を行い、有機層から再結晶などの操作によりジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル (IX) を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165~1168頁 (1969年) 参照]

【0036】

(反応 II-a-5 について)

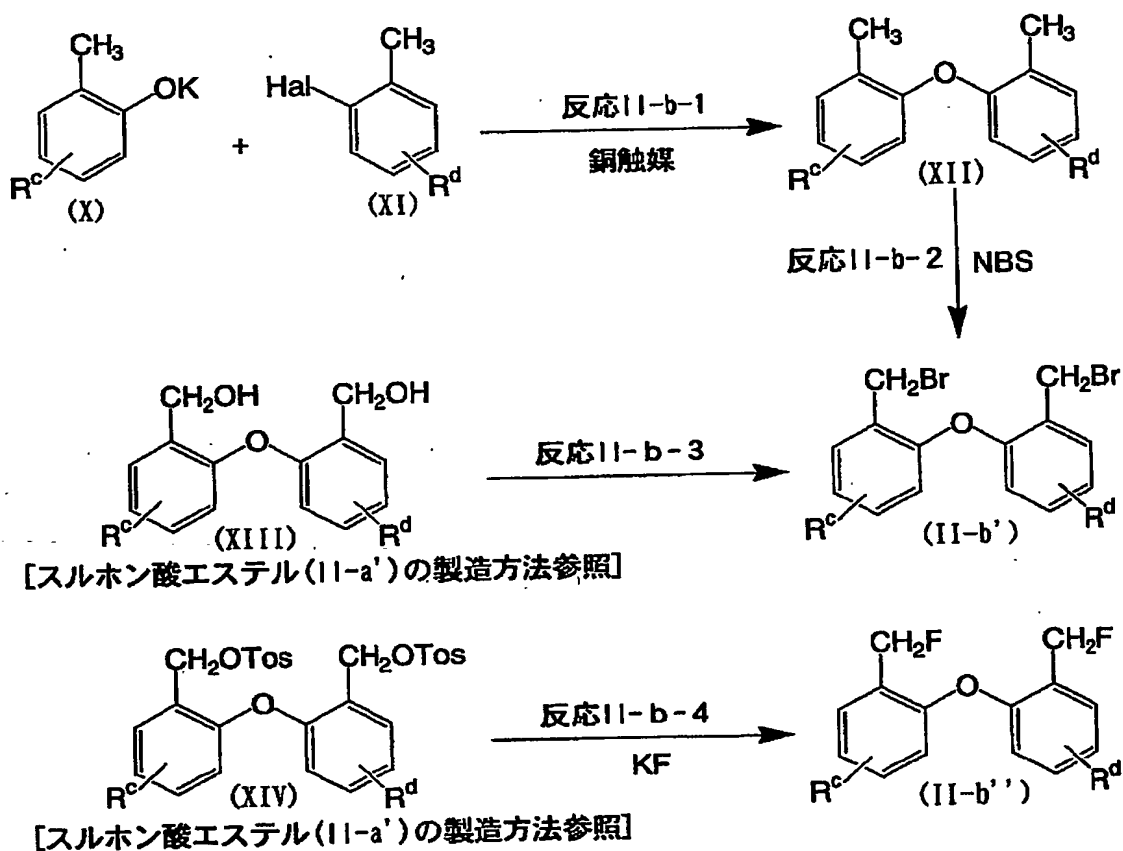
ジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル (IX) 1モルに対して2モルの p-トルエンスルホンクロリドを2モル以上のアミン類の存在下に反応させることによりスルホン酸エステル (II-a') を得る。アミン類としては、例えばピリジンなどが使用される。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液から再結晶などの操作によりスルホン酸エステル (II-a') を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (The Journal of the American Chemical Society)、74巻2号、425~428頁 (1952年) など参照]

【0037】

ハロゲン化物 (II-b) は公知の方法により製造することができる。例えば、ハロゲン化物 (II-b) に含まれる 2, 2'-ビス (プロモメチル) -ジ (置換) フェニルエーテル [以下、これをハロゲン化物 (II-b') と略称する] および 2, 2'-ビス (フルオロメチル) -ジ (置換) フェニルエーテル [以下、これをハロゲン化物 (II-b'') と略称する] は、下記の方法により製造することができる。

【0038】

【化 8】



【0039】

上記式中、 R^c および R^d は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2

、2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基などのベンゼン環上の置換基を表し、NBSはN-ブロモ琥珀酸イミドを表し、Halは塩素原子または臭素原子を表し、Tos-Clはp-トリルスルホニルクロライドを表す。

【0040】

(反応II-b-1について)

ヒドロキシアレーンカリウム塩(X) 1モルに対して1モル以上のハロゲン化アレーン(XI)を反応させることによりジアレーンエーテル(XII)を得る。反応はハロゲン化アレーン(XI)の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液にヘキサンなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から減圧蒸留などの操作によりジアレーンエーテル(XII)を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165~1168頁(1969年)参照]

【0041】

(反応II-b-2について)

ジアレーンエーテル(XII) 1モルに対して2モル以上のN-ブロモ琥珀酸イミドを溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物(II-b')を得る。ラジカル反応開始剤として、例えば過酸化ベンゾイルなどが使用される。溶媒としては、例えば四塩化炭素などが使用される。反応は溶媒の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濾過し、濾液を濃縮後、濃縮液から再結晶などの操作によりハロゲン化物(II-b')を単離精製する。[ザ ジャーナ

ル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165～1168頁(1969年) 参照]

【0042】

(反応II-b-3について)

ジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル(XIII) 1モルに対して2モル以上の臭化水素を溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物(II-b')を得る。溶媒としては、例えばベンゼンなどが使用される。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液から再結晶などの操作によりハロゲン化物(II-b')を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165～1168頁(1969年) 参照]

【0043】

(反応II-b-4について)

スルホン酸エステル(XIV) 1モルに対して2モル以上のフッ化カリウムを溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物(II-b'')を得る。溶媒としては、例えばジエチレングリコールなどが使用される。反応温度は130℃以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液から減圧蒸留などの操作によりハロゲン化物(II-b'')を単離精製する。[ケミストリー レターズ (Chemistry Letters)、3号、265～268頁(1982年) 参照]

【0044】

アルカリ金属ホスフィド(III)は公知の方法により製造することができる。例えば、一般式(III)においてMがリチウム原子であるアルカリ金属ホスフィドは、対応するホスフィンとリチオ化剤を反応させることにより製造される。一般式(III)においてMがナトリウム原子またはカリウム原子であるアルカリ金属ホスフィドは、対応するハロゲン化ホスフィンと金属ナトリウムまたは金属カリウムとを反応させることにより製造される [ケミッシェ ベリヒテ (C

hemische Berichte)、92巻、1118~1126頁(1959年)参照]。

【0045】

ビスホスフィン(I)とVIII族金属化合物が錯形成してなるVIII族金属錯体(I)は、文献未載の新規化合物であり、ヒドロホルミル化触媒として作用し、高い触媒活性を発現し、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応において、高選択的にn-アルデヒドを生成せしめ、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制することができる。

【0046】

VIII族金属化合物としては、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を促進させる触媒能を当初から有するか、またはヒドロホルミル化反応条件下で該触媒能を獲得する化合物であり、従来からヒドロホルミル化反応において触媒として使用されているロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物などが挙げられる。ロジウム化合物としては、例えば、 RhO 、 RhO_2 、 Rh_2O 、 Rh_2O_3 などの酸化ロジウム；硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、塩化ロジウム、ヨウ化ロジウム、酢酸ロジウムなどのロジウム塩； $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ などのロジウム錯化合物などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ などのコバルト錯化合物などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウム錯化合物などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ などの鉄錯化合物などが挙げられる。これらの化合物の中でも、ヒドロホルミル化反応において温和な反応条件を選択できる点から、ロジウム化合物を使用するのが好ましく、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ を使用するのが特に好ましい。

【0047】

ビスホスフィン (I) は単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、他のリン化合物と組み合わせ用いることもできる。他のリン化合物として、例えば、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、2-フリルジフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、4-ピリジルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、o-トルイルジフェニルホスフィン、ジフェニル（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、m-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノ安息香酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノフェニルホスホン酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、ビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィン、トリス（p-フルオロフェニル）ホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、トリス（p-クロロフェニル）ホスフィン、トリ-o-トルイルホスフィン、トリ-m-トルイルホスフィン、トリ-p-トルイルホスフィン、トリス（p-メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（p-N, N-ジメチルアミノフェニル）ホスフィンなどのホスフィン；トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（p-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（p-トリフルオロメチルフェニル）ホスファイト、トリス（p-メトキシフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトなどのホスファイトなどが挙げられる。

【0048】

ビスホスフィン (I) の使用量は、VII族金属原子換算でVII族金属化合物1モルに対して、リン原子換算で2～10000モルの範囲であるのが好ましく、2～1000モルの範囲であるのがより好ましい。ビスホスフィン (I) の使用量が上記の範囲を下回る場合には、触媒の安定性が損なわれ、また、上

記の範囲を超える場合には、触媒コストが増大して好ましくない。

【 0 0 4 9 】

V I I I 族金属錯体 (I) の調製方法には特に制限はないが、例えば、ヒドロホルミル化反応に影響を及ぼさない溶媒を用いて別途調製された V I I I 族金属化合物の溶液と同様に調製されたビスホスフィン (I) の溶液をヒドロホルミル化反応系に別個に導入し、その系中で両者を反応させて錯体化することにより調製することができる。また、上記の V I I I 族金属化合物の溶液にビスホスフィン (I) を加え、次いで、ヒドロホルミル化反応に影響を及ぼさない溶媒を添加して均一な溶液とすることにより調製することもできる。

【 0 0 5 0 】

次に、エチレン性不飽和化合物を V I I I 族金属錯体 (I) の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造する方法について説明する。

【 0 0 5 1 】

エチレン性不飽和化合物は、直鎖状、分岐鎖状または環状の末端オレフィンまたは内部オレフィンのいずれでもよい。エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、2-ブテン、イソブテン、2-オクテン、1, 7-オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、ブタジエン重合物、イソプレン重合物などの不飽和脂肪族炭化水素類；スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、アルキル基核置換スチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、リモネンなどの脂環式オレフィン系炭化水素類；アリルアルコール、クロチルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、2, 7-オクタジエノール、ビニルアセテート、アリルアセテート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、5-ヘキセンアミド、アクリロニトリル、7-オクテン-1-オールなどの官能基を含有するオレフィン類などが挙げられる。

【0052】

VII族金属錯体(I)の使用量は、反応混合液1リットル当たり、VII族金属原子換算で0.0001~1000ミリグラム原子の範囲となるような量を選択するのが好ましく、0.005~10ミリグラム原子の範囲となるような量を選択するのがより好ましい。VII族金属錯体(I)の使用量が上記の範囲を下回る場合には、反応速度が遅すぎ、また上記の範囲を超えて使用した場合には、触媒コストが増大して好ましくない。

【0053】

ヒドロホルミル化反応は溶媒の存在下または不存在下に行われる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、o-エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエンなどの芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素類；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、2-フェニルエタノール、2-フェノキシエタノールなどのアルコール類；

【0054】

ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコー

ルジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類；

【0055】

アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、1-フェニル-1-プロパノン、1-フェニル-1-ブタノン、1-フェニル-2-プロパノンなどのケトン類；クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロヘキサン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、フルオロエタン、ジフルオロメタン、1, 1-ジフルオロエタン、フルオロベンゼン、o-フルオロトルエン、m-フルオロトルエン、p-フルオロトルエン、 α , α , α -トリフルオロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類；

【0056】

アセトニトリル、プロピオニトリル、1-シアノプロパン、シアノベンゼン、o-シアノトルエン、m-シアノトルエン、p-シアノトルエンなどのシアノ化炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノンなどの非プロトン性極性溶媒；水などを挙げるができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

【0057】

ヒドロホルミル化反応に使用される水素と一酸化炭素との混合ガスは、 H_2 / COモル比が入りガス組成として、0.1～10の範囲であるのが好ましく、

0.5～2の範囲であるのが混合ガス組成の維持が容易である観点からより好ましい。反応圧力は、0.1～10MPaの範囲であるのが好ましく、0.5～5MPaの範囲であるのが反応速度の観点からより好ましい。反応温度は、40～150℃の範囲であるのが好ましく、60～130℃の範囲であるのが触媒の失活を抑制する観点などからより好ましい。反応は、攪拌型反応槽、液循環型反応槽、ガス循環型反応槽、気泡塔型反応槽などを用いて行うことができる。また、反応は、連続方式またはバッチ方式で行うことができる。

【0058】

原料の仕込み方法に特に制限はないが、エチレン性不飽和化合物、別途調製されたVIII族金属錯体(I)溶液および必要に応じて溶媒を仕込み、次いで、水素と一酸化炭素との混合ガスを所定圧力で導入し、所定温度で攪拌して反応を行うのが好ましい。

【0059】

上記の方法により得られたアルデヒドの分離、精製は公知の方法により行うことができる。例えば、反応混合液から溶媒および未反応エチレン性不飽和化合物を蒸留で除いた後、蒸留残渣を蒸留精製することにより、高純度のアルデヒドを単離取得することができる。また、蒸留分離に先立ち、蒸発、抽出、吸着などの公知の方法で触媒成分を分離してもよい。

【0060】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、リン化合物の合成操作は窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行い、ヒドロホルミル化反応は、すべて一酸化炭素と水素からなり、 H_2 / COモル比が1の混合ガス雰囲気下で行った。

【0061】

ビスホスフィン(I)またはその前駆体は、 1H -NMR分光装置(日本電子株式会社製、GSX-270型)および/または ^{31}P -NMR分光装置(日本電子株式会社製、ラムダ500型)を用いて同定した。実施例に記載した 31

P-NMRのケミカルシフトは、リン酸を20重量%含む重水を予め測定し、そのリン酸のケミカルシフトを0 ppmとした場合の値である。

【0062】

参考例1

2, 2'-ジメチルジフェニルエーテルの合成

還流管、ディーンスターク装置、滴下ロート、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積1 Lの3ツ口フラスコに、水酸化カリウム4.0 g (0.071 mol)、 α -クレゾール77 g (0.071 mol)、2-クロロトルエン100 g (0.079 mol) および2-ブロモトルエン400 g (0.034 mol) を入れ、150℃で3ツ口フラスコを加熱しながら、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去した。活性銅粉末3 gを加え、ディーンスターク装置を用いて活性銅に含まれた水および2-クロロトルエンを連続的に反応液から除去しながら、液温が190℃になるまで加熱し、10時間、同温度で攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで放冷した後、ジエチルエーテル400 mlを加え、得られた溶液をセライトを用いて濾過した。濾液を5重量%の水酸化カリウム水溶液200 mlで5回洗浄し、得られた有機層を0.3 mmHgで減圧蒸留し、93℃の留分84 g得た。この留分は無色の油状物であり、下記の物性を有する2, 2'-ジメチルジフェニルエーテルであった。収率は α -クレゾール基準で60%であった。

【0063】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 2.18 (s, 6H, Ar-CH_3)、6.67 (d, 2H)、6.80~7.00 (m, 4H)、7.05 (d, 2H)

【0064】

参考例2

2, 2'-ビス(ブロモメチル)ジフェニルエーテルの合成

還流管、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積500 mLの3ツ口フラスコに、四塩化炭素250 ml、N-ブロモ琥珀酸イミド58 g (0.033 mol) および参考例1で合成した2, 2'-ジメチルジフェニルエーテル32 g (0

16 mol) を入れ、液温 70℃ として還流させた。過酸化ベンゾイル 1 g を 3 回に分けて 30 分を要して加え、さらに 30 分攪拌した。得られた反応混合液を濾過し、濃縮乾固後、ヘキサンを溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する 2, 2' - ビス (プロモメチル) ジフェニルエーテル 20 g を得た。収率は 2, 2' - ジメチルジフェニルエーテル基準で 35% であった。

【0065】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 4.30 (s, 4H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Br}$)、6.58 (d, 2H)、6.73 (t, 2H)、6.83 (t, 2H)、7.04 (d, 2H)

【0066】

参考例 3

2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエンの合成

温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積 3 L の 3 ツロフラスコに、o-バニリン 300 g (1.97 mol)、パラジウム担持量が 5 重量% であるパラジウム-カーボン 100 g、酢酸エチル 2 L および酢酸 500 mL を入れ、水素雰囲気下、室温で 84 時間攪拌した。得られた反応混合液を濾過し、濾液を濃縮後、再び酢酸エチル 2 L を加え、水 1 L で 3 回洗浄した。有機層を濃縮し、冷却することにより、無色の結晶として下記の物性を有する 2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン 259 g を得た。収率は o-バニリン基準で 95% であった。

【0067】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 2.28 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$)、3.19 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$)、5.78 (s, 1H, $\text{Ar}-\text{OH}$)、6.38 (d, 1H)、6.63~6.80 (m, 2H)

【0068】

参考例 4

2, 2' - ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテルの合成

還流管、ディーンスターク装置、滴下ロート、温度計およびメカ攪拌器を備え

た内容積 1 L の 3 ツロフラスコに、トルエン 500 ml、水酸化カリウム 36.5 g (0.65 mol)、さらに参考例 3 で合成した 2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン 90 g (0.65 mol) を入れ、120℃ で 3 ツロフラスコを加温しながら、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去した。脱水後、溶媒を減圧ポンプにより殆ど除き、銅粉末 10 g および 2-ブロモトルエン 700 g (4.1 mol) を加え、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去しながら、液温が 190℃ になるまで加温し、10 時間、同温度で攪拌した。得られた溶液をセライトを用いて濾過した。濾液を 0.5 mmHg で減圧蒸留して 120℃ の溜分を得た。この溜分をヘキサンを溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する 2, 2'-ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテル 90 g を得た。収率は 2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン基準で 61% であった。

【0069】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 2.09 (s, 3H, Ar-CH₃)、2.49 (s, 3H, Ar-CH₃)、3.18 (s, 3H, Ar-O-CH₃)、6.50 (dd, 2H)、6.68~6.99 (m, 4H)、7.09 (d, 1H)

【0070】

参考例 5

2, 2'-ビス(ブロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテルの合成
還流管、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積 1 L の 3 ツロフラスコに、四塩化炭素 450 ml、N-ブロモ琥珀酸イミド 81 g (0.46 mol) および参考例 4 で合成した 2, 2'-ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテル 52 g (0.23 mol) を入れ、液温 70℃ として還流させた。過酸化ベンゾイル 1 g を 3 回に分けて 30 分を要して加え、さらに 30 分攪拌した。これを濾過し、濃縮乾固後、ヘキサンを溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する 2, 2'-ビス(ブロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル 40 g を得た。収率は 2, 2'-ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテル基準で 45% であった。

【0071】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 3.04 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 4.29 (s, 2H, Ar-CH₂-Br), 4.57 (s, 2H, Ar-CH₂-Br), 6.34~6.45 (m, 2H), 6.67 (t, 1H), 6.76~6.88 (m, 3H), 7.06 (d, 1H)

【0072】

実施例1

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテルの合成
 還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積500mlの3ツ口フラスコに、テトラヒドロフラン250 mlを入れ、さらにジフェニルホスフィン20 g (0.11 mol)を加えた後、液温-75℃に冷却した。その後、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.56 mol/L) 69 ml (0.11 mol)を、液温-75~-65℃を維持するような速度で2時間を要して滴下した後、さらに1時間、同液温で攪拌し、リチウムジフェニルホスフィドを得た。さらに、参考例2で合成した2, 2'-ビス(ブロモメチル)ジフェニルエーテル19 g (0.054 mol)のテトラヒドロフラン(100 ml)溶液を、液温-75~-65℃を維持するような速度で2時間を要して先の溶液に滴下した後、室温に戻し、1時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物からテトラヒドロフラン250 mlを留去し、その残渣にジエチルエーテル200 mlを加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液150 mlで3回、水150 mlで3回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮して油状とした。濃縮液にメタノール200 mlを加え、10分間溶媒還流温度で煮沸することにより、白色粉末として下記の物性を有する2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル26 gを得た。収率は2, 2'-ビス(ブロモメチル)ジフェニルエーテル基準で85%であった。

【0073】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 3.60 (

s, 4H, Ar-CH₂-P)、6.67~6.78 (m, 4H)、6.85 (t, 2H)、6.95~7.10 (m, 14H, うち12HはP(C₆H₅)₂)、7.36~7.50 (m, 8H, P(C₆H₅)₂)
³¹P-NMR (500MHz, 重ベンゼン, リン酸重水溶液, ppm) δ: -11.2 (s)

【0074】

実施例2

還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積1Lの3ツ口フラスコに、ジブチルエーテル200 mlを入れ、さらに金属ナトリウム10g (0.44 mol)を加えた後、液温100℃で0.5時間攪拌して金属ナトリウムの分散液を得た。この分散液にクロロジフェニルホスフィン48g (0.22 mol)を、液温100~110℃を維持するような速度で2時間を要して滴下した後、さらに1時間、同液温で攪拌し、ナトリウムジフェニルホスフィドを得た。この溶液を35℃にし、テトラヒドロフラン500 mlを加えた。さらに、参考例2で合成した2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル39g (0.11 mol)のテトラヒドロフラン(200 ml)溶液を、液温-75~-65℃を維持するような速度で2時間を要して先の溶液に滴下した後、室温に戻し、1時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物から溶媒を殆ど留去し、ジエチルエーテル400 mlを加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液300 mlで3回、水300 mlで3回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮し油状とした。濃縮液にメタノール400 mlを加え、10分間溶媒還流温度で煮沸することにより、白色粉末として上記の物性を有する2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル42gを得た。収率は2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル基準で68%であった。

【0075】

実施例3

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテルの合成

還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積500mlの3ツ口フラスコに、テトラヒドロフラン200mlを入れ、さらにジフェニルホスフィン9g(0.049mol)を加えた後、液温 -75°C に冷却した。その後、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.56mol/L)を31.5ml(0.049mol)を、液温 $-75\sim-65^{\circ}\text{C}$ を維持するような速度で2時間を要して滴下した後、さらに1時間、同液温で攪拌し、参考例5で合成した2, 2'-ビス(プロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル9.5g(0.024mol)のテトラヒドロフラン(100ml)溶液を、液温 $-75\sim-65^{\circ}\text{C}$ を維持するような速度で2時間を要して先の溶液に滴下した後、室温に戻し1時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合液からテトラヒドロフラン250mlを留去し、ジエチルエーテル200mlを加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液150mlで3回、水150mlで3回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮し油状とした。濃縮液にメタノール20mlを加え、 -50°C に冷却することにより白色固体を得るという操作を3回繰り返した。得られた白色固体を減圧乾燥することにより、白色粉末として下記の物性を有する2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル10gを得た。収率は2, 2'-ビス(プロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル基準で70%であった。

【0076】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、重ベンゼン、TMS、ppm) δ : 3.13 (s, 3H, Ar-O-CH₃)、3.71 (s, 4H, Ar-CH₂-P)、6.42 (d, 1H)、6.53~6.66 (m, 2H)、6.77~6.92 (m, 4H)、6.92~7.10 (m, 12H, P(C₆H₅)₂)、7.32~7.58 (m, 8H, P(C₆H₅)₂)
 $^{31}\text{P-NMR}$ (500MHz、重ベンゼン、リン酸重水溶液、ppm) δ : -14.0 (s, 1P, MeO-Ar-CH₂-P)、-11.4 ppm (s, 1P, Ar-CH₂-P)

【0077】

実施例 4

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル-ロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応

テフロン(登録商標)製磁気回転子を備えた内容積100mlの3ツ口フラスコに、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 3.9mg (0.015mmol) および実施例1で合成した2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル 84.9mg (0.15mmol) を入れ、さらにトルエン6mlを加えた後、50℃で30分間攪拌して均一な触媒溶液を調製した。テフロン(登録商標)製磁気回転子を備えた内容積50mlの3ツ口フラスコに、上記の触媒溶液3ml および7-オクテン-1-オール 27ml (0.167mol、純度93%) を入れ、得られた混合液を、ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積100mlのオートクレーブに仕込んだ。全圧を3.0MPaにし、攪拌しながら内温を85℃に昇温した後、6時間反応を行い、1, 9-ノナンジアル 20.6g (0.132mol、収率79%) および2-メチルオクタナール 4.2g (0.027mol、収率16%) を得た。7-オクテン-1-オールの転化率は95%であり、n-アルデヒドへの選択率は83%であり、iso-アルデヒドへの選択率は17%であった。n/i so比は4.88であった。水素化または異性化などの副反応は観測されなかった。

【0078】

実施例 5

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル-ロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応

実施例4において、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル 84.9mg (0.15mmol) の代りに実施例3で合成した2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル 89.5mg (0.15mmol) を用い、反応時間を6時間から8時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル 21.1g (0.135mol、収率81%) および2-メチルオクタナール 4.0g (0.026mol、収率15%) を得た。7-オクテン-1-オールの転化率96%であり、n-

アルデヒドへの選択率は84%であり、i s o-アルデヒドへの選択率は16%であった。n/i s o比は5.25であった。水素化または異性化などの副反応は観測されなかった。

【0079】

比較例 1

トリフェニルホスフィン-ロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応

実施例4において、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル84.9mg (0.15mmol)の代りにトリフェニルホスフィン78.7mg (0.30mmol)を用い、反応時間を6時間から8時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル17.8g (0.114mol、収率68%) および2-メチルオクタナール7.0g (0.045mol、収率27%)を得た。7-オクテン-1-アルの転化率95%であり、n-アルデヒドへの選択率は72%であり、i s o-アルデヒドへの選択率は28%であった。n/i s o比は2.57であった。水素化または異性化などの副反応は観測されなかった。

【0080】

比較例 2

B I S B I-ロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応

実施例4において、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル84.9mg (0.15mmol)の代りにB I S B I 82.6mg (0.15mmol)を用い、反応時間を6時間から10時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル23.1g (0.148mol、収率88%) および2-メチルオクタナール0.7g (0.005mol、収率3%)を得た。7-オクテン-1-アルの転化率95%であり、n-アルデヒドへの選択率は93%であり、i s o-アルデヒドへの選択率は3%であった。n/i s o比は31.00であった。水素化または異性化などの副反応への選択率は4%であった。

【0081】

比較例 3

Xantphos-ロジウム錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応

実施例4において、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル84.9mg(0.15mmol)の代りにXantphos86.7mg(0.15mmol)を用い、反応時間を6時間から15時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル22.1g(0.141mol、収率85%)および2-メチルオクタナール0.9g(0.006mol、収率4%)を得た。7-オクテン-1-アルの転化率89%であり、n-アルデヒドへの選択率は95%であり、iso-アルデヒドへの選択率は4%であった。n/iso比は23.75であった。水素化または異性化などの副反応への選択率は1%であった。

【0082】

実施例4および実施例5と比較例2および比較例3とを比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したVIII族金属錯体(I)は、公知のビスホスフィンが錯形成したVIII族金属錯体に比べ、高い触媒活性を達成でき、しかも水素化または異性化などの副反応を起こしていない。さらに、実施例4および実施例5と比較例1とを比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したVIII族金属錯体(I)と同様に、工業的に使用されるトリフェニルホスフィンが錯形成したVIII族金属錯体は水素化または異性化などの副反応を起こしていないが、前者は後者に比べてn/iso比および触媒活性が高い。

【0083】

【発明の効果】

本発明によれば、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を行う際、高選択的にn-アルデヒドを得ることができ、高い触媒活性を発現し、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制し得るヒドロホルミル化触媒であるVIII族金属錯体(I)が提供され、その錯体の構成成分であるビスホスフィン(I)およびその製造方法が提供される。かかるVIII族金属錯体(I)を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより、n-アルデヒドを高い反応速度、かつ高い選択率で得ることができ、水素化、異性化などの副反応を生起することがない。

特 2 0 0 2 - 0 8 0 6 2 9

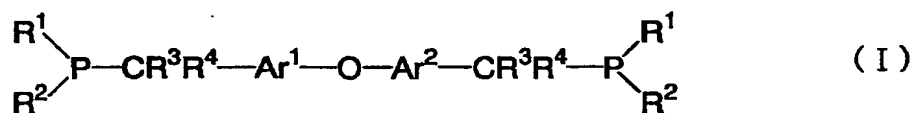
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応において、従来のビスホスフィンに比べ、水素化または異性化などの副反応なく、高い反応速度で α -アルデヒドを工業的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、各記号は明細書中で定義したとおりである。)

で示されるビスホスフィン、その製造方法および該ビスホスフィンを構成成分とする V I I I 族金属錯体、並びに該 V I I I 族金属錯体を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して、相当するアルデヒドを製造する方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.